

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10114600 A

(43) Date of publication of application: 06.05.98

(51) Int. Cl.

C30B 29/40
H01L 21/205
H01L 33/00
H01S 3/18

(21) Application number: 09122378

(22) Date of filing: 13.05.97

(30) Priority: 31.05.96 JP 08137332

(71) Applicant: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(72) Inventor:
MOTOKI KENSAKU
SHIMAZU MITSURU
MIURA YASUNORI

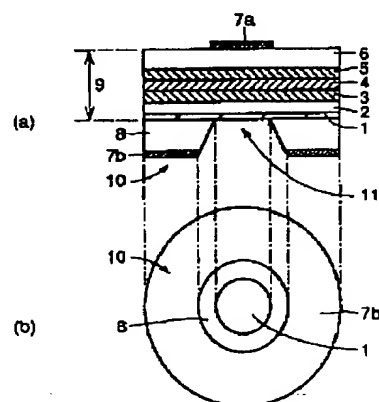
(54) LUMINESCENT ELEMENT, WAFER THEREFOR
AND MANUFACTURE OF THE SAME ELEMENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the element having higher blue-light emission luminance.

SOLUTION: In this manufacture, a gallium nitride compound material 9 is formed on a GaAs substrate 8 and thereafter, at least a part of the GaAs substrate 8 is removed to form a luminescent element. Thus, the light absorption of this element is by the absorption of the removed part lower than that of a similar element in which a GaAs substrate is formed all over the corresponding surface of a gallium nitride compound material and accordingly, the objective luminescent element having blue-light emission luminance can be manufactured.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114600

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/40

5 0 2

C 3 0 B 29/40

5 0 2 F

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

33/00

33/00

C

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-122378

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月13日

(31) 優先権主張番号 特願平8-137332

(32) 優先日 平8(1996) 5月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 元木 健作

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 嶋津 充

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 三浦 祥紀

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

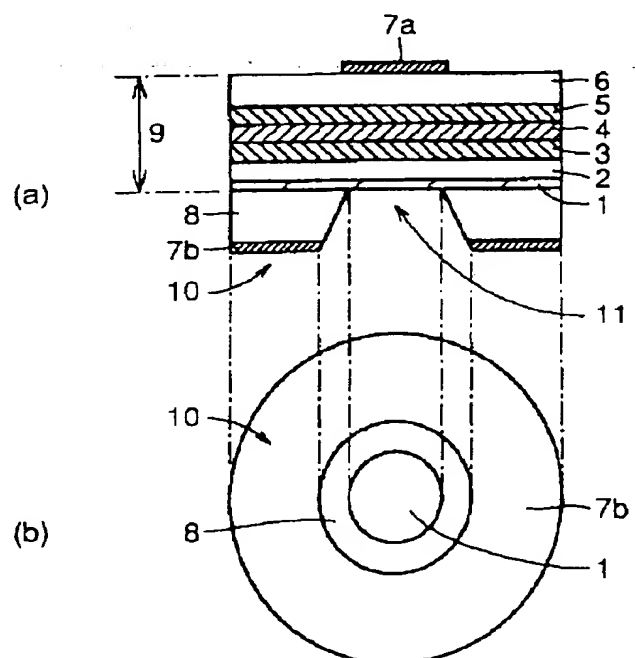
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 発光素子および発光素子用ウエハならびにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 青色発光輝度のより高い発光素子が提供される。

【解決手段】 この発光素子では、GaAs基板(8)の上に窒化ガリウム化合物(9)を形成した後、GaAs基板(8)の少なくとも一部を除去することにより発光素子を形成する。これにより、GaAs基板(8)が除去された分だけ、GaAs基板(8)が全体に形成されている場合に比べて光の吸収量が低減され、それにより、青色発光輝度の高い発光素子が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 GaAs基板上に窒化ガリウム化合物を形成する工程と、

前記窒化ガリウム化合物を形成した後、前記GaAs基板の少なくとも一部を除去する工程とを備えた、発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項2】 前記窒化ガリウム化合物は、GaNパッファ層とGaNエピタキシャル層とを含み、前記GaAs基板のすべてが除去される、請求項1に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項3】 前記GaNパッファ層と前記GaNエピタキシャル層との合計の膜厚は、70 μ m以上400 μ m以下であり、前記GaNパッファ層と前記GaNエピタキシャル層とはGaN基板を構成する、請求項2に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項4】 前記GaAs基板の除去は、機械加工除去手段、塩素ガスを用いたリアクティブイオンエッチングによる除去手段、アンモニアと過酸化水素とを用いたウェットエッチングによる除去手段、および、高温の塩化水素ガスの雰囲気中での分解除去手段のうち、少なくとも1つの手段により行なう、請求項1に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項5】 前記窒化ガリウム化合物は、GaNパッファ層と、第1のGaNエピタキシャル層と、第1のAlGaNエピタキシャル層と、InGaNを含む発光層と、第2のAlGaNエピタキシャル層と、第2のGaNエピタキシャル層とを含む、請求項1に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項6】 前記窒化ガリウム化合物は、70 μ m以上200 μ m以下の膜厚を有し、前記GaAs基板のすべてが除去される、請求項5に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項7】 前記窒化ガリウム化合物は、1 μ m以上70 μ m以下の膜厚を有し、前記GaAs基板の一部が除去される、請求項5に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項8】 前記窒化ガリウム化合物を形成する工程は、

前記GaAs基板上に、絶縁膜からなるストライプパターンを形成する工程と、

前記ストライプパターンの形成後、前記GaAs基板および前記ストライプパターン上に、GaNおよびAlNのいずれかからなるパッファ層を形成する工程と、

前記パッファ層上にGaNエピタキシャル層を形成する工程とを含み、

前記GaAs基板の少なくとも一部を除去する工程は、前記GaAs基板のすべてを除去する工程を含む、請求項1に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項9】 前記絶縁膜は、二酸化シリコンおよび窒

化シリコンのうちのいずれかである、請求項8に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項10】 前記絶縁膜は、3 μ m以上20 μ m以下の幅と、0.05 μ m以上0.5 μ m以下の厚みとを有する、請求項8に記載の発光素子用ウエハの製造方法。

【請求項11】 GaNパッファ層とGaNエピタキシャル層とを含むGaN基板を備え、前記GaNパッファ層と前記GaNエピタキシャル層との合計の膜厚は、70 μ m以上400 μ m以下である、発光素子用ウエハ。

【請求項12】 主表面を有するGaAs基板と、前記GaAs基板の主表面上に形成された、青色および青緑色の発光層を含む窒化物ガリウム化合物とを備え、前記窒化ガリウム化合物は、GaNパッファ層と、第1のGaNエピタキシャル層と、第1のAlGaNエピタキシャル層と、InGaNを含む発光層と、第2のAlGaNエピタキシャル層と、第2のGaNエピタキシャル層とを含み、前記GaAs基板の一部が除去されて前記窒化ガリウム化合物の表面が露出されている、青色および青緑色の発光素子。

【請求項13】 前記窒化物ガリウム化合物は、1 μ m以上70 μ m以下の膜厚を有する請求項12に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、発光素子および発光素子用ウエハならびにその製造方法に関し、より特定のには、窒化ガリウム(GaN)系半導体を使用した青色および青緑色を呈する、発光素子および発光素子用ウエハならびにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、GaN系の発光素子が注目を集めている。その中でも特にサファイア基板を用いた発光素子が工業化されつつある。しかしながら、サファイア基板は絶縁性の基板であるので、基板下部に金属電極を形成することは困難である。そのため、サファイア基板上部の窒化物混晶をエッチングにより引き出して、金属電極を形成しなければならないなど、製造工程の複雑化とコスト高を引き起こしていた。

【0003】また、サファイア基板は劈開性がないので、レーザダイオードへの応用を考えると、劈開面からなる反射鏡を形成することができないという欠点を有する。そこで、このような欠点を有するサファイア基板に代えて、ガリウム砒素(GaAs)基板を使用した発光素子が従来提案されている。これらは、たとえば、特開平8-181070号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このよ

うなGaAs基板を用いた発光素子では、青色に相当する短波長の光に対し光の吸収が大きい。このため、GaAs基板を通過する光が吸収され、その結果、発光素子としての全体の発光輝度が低下するという問題があった。一般に、発光素子の発光輝度を決定する要因の1つとして、発光素子の光取出し口から、空气中に光を取出した場合の光の取出し効率がある。この光取出し効率は、結晶内の光反射に基づく要因と光の結晶中への吸収による要因とによって決まる。ところが、GaAs基板を用いた場合、後者の要因である光吸収係数(cm^{-1})が、 1.48 eV 以上のエネルギーの光に対して10,000以上の値となり、通常のサファイア基板の100倍以上の値となる。このため、GaAs基板を用いた場合、サファイア基板を用いた場合に比べて大きな吸収を示すという不都合が生じる。

【0005】この発明の1つの目的は、より発光輝度の高い発光素子および発光素子用ウエハを提供することである。

【0006】この発明のもう1つの目的は、発光素子用ウエハの製造方法において、より発光輝度の高い発光素子用ウエハを容易に製造することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明の一の局面による発光素子用ウエハの製造方法では、ガリウム砒素(GaAs)基板上に窒化ガリウム化合物を形成する。そして、その窒化ガリウム化合物を形成した後、上記ガリウム砒素基板の少なくとも一部を除去する。このように、ガリウム砒素基板の少なくとも一部を除去することによって、ガリウム砒素基板を全体に形成した場合に比べて、ガリウム砒素基板によって吸収される光の量が減少される。その結果、より発光輝度の高い発光素子用ウエハを容易に製造することが可能となる。

【0008】上記窒化ガリウム化合物は、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とを含み、上記GaAs基板のすべてが除去されるようにしてもよい。この場合、上記GaNバッファ層と上記GaNエピタキシャル層との合計の膜厚は $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましく、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とはGaN基板を構成する。

【0009】上記のガリウム砒素基板の除去は、機械加工除去手段、塩素(Cl_2)ガスを用いたリアクティブイオンエッチングによる除去手段、アンモニアと過酸化水素とを用いたウェットエッチングによる除去手段、および、高温の塩化水素(HCl)ガスの雰囲気中での分解除去手段のうち少なくとも1つの手段を用いて行なうように構成してもよい。また、上記の窒化ガリウム化合物は、窒化ガリウム(GaN)バッファ層と、第1のGaNエピタキシャル層と、第1のアルミニウムガリウム窒素(AlGaIn)エピタキシャル層と、インジウムガリウム窒素(InGaIn)を含む発光層と、第2のアル

ミニウムガリウム窒素(AlGaIn)エピタキシャル層と、第2のGaNエピタキシャル層とを含んでいてもよい。この場合の窒化ガリウム化合物は、 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有し、ガリウム砒素基板のすべてが除去されるようにしてもよい。また、窒化ガリウム化合物を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有するように構成するとともに、ガリウム砒素基板の一部を除去するようにしてもよい。

【0010】上記窒化ガリウム化合物を形成する工程を、GaAs基板上に絶縁膜からなるストライプパターンを形成する工程と、その後、GaAs基板およびストライプパターン上にGaNおよびAlNのいずれかからなるバッファ層を形成する工程と、そのバッファ層上にGaNエピタキシャル層を形成する工程とを含むように構成するとともに、上記GaAs基板の少なくとも一部を除去する工程をGaAs基板のすべてを除去する工程を含むように構成してもよい。このように、絶縁膜からなるストライプパターンを用いることによって、形成されるバッファ層およびGaNエピタキシャル成長層の結晶性を向上させることができる。なお、上記絶縁膜は、二酸化シリコンおよび窒化シリコンのうちのいずれかであるのが好ましい。また、上記絶縁膜は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の幅と、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みとを有するのが好ましい。

【0011】この発明の他の局面による発光素子用ウエハは、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とを含むGaN基板を備えている。そして、上記GaNバッファ層と上記GaNエピタキシャル層との合計の膜厚は、 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。このようにこの他の局面による発光素子用ウエハでは、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とを含むGaN基板を設けることによって、このGaN基板をさまざまな用途に使用可能である。たとえば、レーザダイオード用の基板としても有効である。この場合、GaNバッファ層の下に別種の基板が存在しないため、レーザのチップ端面での劈開による反射面を非常に平滑化でき、その結果、レーザ特性を向上させることが可能となる。

【0012】この発明のさらに他の局面による発光素子は、ガリウム砒素基板と、窒化ガリウム化合物とを備えている。ガリウム砒素基板は主表面を有している。窒化ガリウム化合物は、ガリウム砒素基板の主表面上に形成されており、青色および青緑色の発光層を含んでいる。この窒化ガリウム化合物は、窒化ガリウムバッファ層と、第1のGaNエピタキシャル層と、第1のアルミニウムガリウム窒素エピタキシャル層と、インジウムガリウム窒素を含む発光層と、第2のアルミニウムガリウム窒素エピタキシャル層と、第2のGaNエピタキシャル層とを含んでいる。また、ガリウム砒素基板の一部が除去されて上記窒化ガリウム化合物の表面が露出されている。このようにこのさらに他の局面による発光素子で

は、ガリウム砒素基板の一部を除去することにより窒化ガリウム化合物の表面を露出することによって、ガリウム砒素基板が全体に形成されている場合に比べて、青色に相当する短波長の光の吸収量が減少し、これにより、より発光輝度の高い発光素子を得ることが可能となる。この場合の発光素子の窒化ガリウム化合物の厚みは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下に設定するのが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0014】（第1の実施の形態）図1は本発明の第1の実施の形態による発光素子を示した概略図であり、図1(a)は断面図であり、図1(b)は図1(a)の底面図である。図1(a)および図1(b)を参照して、本発明の第1の実施の形態では、GaAs基板8の一方の表面上に、窒化ガリウム化合物である窒化物混晶9が形成されており、GaAs基板8の他方の表面上には金属電極7bが形成されている。また、窒化物混晶9の上部表面上には金属電極7aが形成されている。

【0015】窒化物混晶9は、GaNバッファ層1と、n型GaNエピタキシャル層2と、n型AlGaNEピタキシャル層3と、InGaNE発光層4と、p型AlGaNEピタキシャル層5と、p型GaNエピタキシャル層6との6つの層を含んでいる。なお、窒化物混晶9は、InGaNE発光層4の両面が、クラッド層としてのAlGaNEピタキシャル層3および5によって挟み込まれたダブルヘテロ構造を有している。また、n型GaNエピタキシャル層2とp型GaNエピタキシャル層6とはエッチング工程における保護膜としての機能を有している。これは、n型GaNエピタキシャル層2とp型GaNエピタキシャル層6とが、クラッド層としてのn型AlGaNEピタキシャル層3およびp型AlGaNEピタキシャル層5と比較すると、耐食性に優れているからである。

【0016】ここで、この第1の実施の形態では、GaAs基板8の一部が除去されており、その除去された部分でGaNバッファ層1の表面が露出されている。なお、金属電極7bはGaAs基板の除去されていない部分10の表面に形成されている。このように、この第1の実施の形態では、GaAs基板8の一部を除去することによって、従来のGaAs基板8が全面に形成されていた発光素子に比べて、GaAs基板8によって吸収される光の量が少なくなり、その結果、従来に比べてより発光輝度の高い発光素子を提供することができる。

【0017】なお、この第1の実施の形態における窒化物混晶9の膜厚は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下に設定する。このように窒化物混晶9を比較的薄く形成するのは、GaAs基板8の残余している部分10により強度を保持することができるからである。このため、この第1の実施の形態では、コスト的に安価な比較的薄い窒化

物混晶9を用いた発光素子を提供することができる。なお、GaAs基板8の残余している部分10は、なるべく面積が小さくかつ発光部に障害にならないように形成する必要がある。

【0018】窒化物混晶9中のGaNエピタキシャル層2および6以外の各層は、 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ と薄い厚みを有する。したがって、実際には、窒化物混晶9の厚みは、GaNエピタキシャル層2および6の合計の厚みとほぼ同じである。したがって、窒化物混晶9の厚みを大きくするためには、GaNエピタキシャル層2および6の厚みを大きくすることが考えられる。また、InGaNE発光層4を挟むクラッド層となるn型AlGaNEピタキシャル層3とp型AlGaNEピタキシャル層5との厚みを大きくすることも強度を増加させる上で有効となる場合がある。

【0019】次に、図2および図6を参照して、図1

(a)および図1(b)に示した第1の実施の形態による発光素子に用いるエピタキシャル半導体ウエハの製造プロセスについて説明する。まず、図6を参照して、有機金属クロライド気相エピタキシャル法(MOCVPE法)を用いたエピタキシャルウエハの製造に用いられる気相成長装置について説明する。この装置は、第1のガス導入口51と第2のガス導入口52と排気口53とを有する反応チャンバ54と、この反応チャンバ54の外部から反応チャンバ54全体を加熱するための抵抗加熱ヒータ55とから構成される。このような装置を用いて図2に示すようなエピタキシャルウエハの作製を行なう。具体的には、まず、石英からなる反応チャンバ54内に塩化水素(HCl)系のエッチング液により前処理されたGaAs(111)A面基板8を設置する。GaAs(111)A面基板とは、GaAs(111)面でのGa面を有する基板のことを意味する。

【0020】次に、抵抗加熱ヒータ55により反応チャンバ54全体を外部から加熱して基板8を 500°C に保持した状態にする。この状態で、第1のガス導入口51から、III族原料としてトリメチルガリウム(TM G)および塩化水素(HCl)をそれぞれ、分圧 $8\times 10^{-4}\text{atm}$ および $8\times 10^{-4}\text{atm}$ で導入する。その一方、第2のガス導入口52からV族原料としてアンモニアガス(NH_3)を分圧 $5.6\times 10^{-1}\text{atm}$ で導入する。このような条件下で、15分間エピタキシャル成長をさせることによって、 30nm の厚みを有するGaNバッファ層1をGaAs基板8上に形成する。

【0021】この後、GaNバッファ層1が形成されたGaAs基板8を抵抗加熱ヒータ55によって加熱することにより、 850°C まで上昇させる。この後、TM G、HClおよび NH_3 の分圧をそれぞれ、 $8\times 10^{-4}\text{atm}$ 、 $8\times 10^{-4}\text{atm}$ 、および、 $1.6\times 10^{-1}\text{atm}$ に設定し、その条件下で、100分間エピタキシャル成長させる。これにより、GaNバッファ層1上に六

方晶のn型Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層2を形成する。

【0022】次に、GaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55を用いて800~850℃の温度に維持しながら、TMG、トリメチルアルミニウム(TMA)、HClおよびNH₃を、TMGとTMAとの分圧が等しくなる条件下で導入して、10分間エピタキシャル成長させる。それにより、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層3が形成される。

【0023】次に、このGaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55によって500℃~700℃の範囲に降温する。その後、TMG、TMI、HClおよびNH₃を、TMIの分圧がTMGの分圧の20倍となる条件下で導入して、10分間エピタキシャル成長させる。それにより、In_{0.3}Ga_{0.7}Nからなる発光層4が形成される。

【0024】次に、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層3を形成した条件に戻し、同様にp型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層5を形成する。このエピタキシャル層3および5は、発光層4を挟むクラッド層となる。

【0025】p型AlGa_{0.9}Nエピタキシャル層5上に、上記のn型Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層2の形成条件と同じ形成条件下で、p型Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層6を成長する。なお、Ga_{0.9}N_{0.1}層に導入するドーパントとしては、n型ではシリコン(Si)または硫黄(S)を、p型についてはマグネシウム(Mg)を用いる。また、InGa_{0.9}N_{0.1}発光層4は元々n型を示している。この時点でエピタキシャル成長は完了し、一旦基板を炉から取出す。そして、GaAs基板8の上記エピタキシャル成長層が形成される側とは反対側の表面を、グラインダによって研削する。この研削によって、600μmの厚みを有するGaAs基板8を約100μmの厚みに減少させる。

【0026】この後、上面および下面に300nmの厚みを有するSiO₂膜をプラズマ化学気相成長法(プラズマCVD法)により形成する。そして、そのSiO₂膜を写真製版(フォトリソグラフィ)技術を用いてパターンニングする。このパターンニングされたSiO₂膜はマスクングのために用いる。

【0027】具体的には、リアクティブエッチング装置(図示せず)を用いてSiO₂膜によってマスクングされていない部分のGaAs基板8を除去する。ここで、リアクティブエッチング装置では、一般に、高周波電源に接続された平面電極と、この平面電極に対向する対向電極とが設置されている。このリアクティブエッチング装置は、反応性ガスを導入するガス導入系と、エッチングチャンバ内の圧力を一定に保つための排気系とを備えている。エッチングを行なう場合には、高周波電力が印加される平面電極上にウエハを配置して、平面電極と対向電極との間にプラズマを発生させる。反応性ガスのイオンが電極間の垂直な電界に沿ってウエハ表面上に垂直

に入射し、その垂直方向にウエハ表面のエッチングが進行する。

【0028】この場合の反応性ガスとしてCl₂ガスを流す。この場合全圧を 1.3×10^{-3} atm、プラズマを発生させるための高周波電力(周波数が13.56 MHz)を150Wに設定し、GaAs基板8をエッチングする。

【0029】このようにしてSiO₂膜をマスクとしてリアクティブイオンエッチング装置を用いてGaAs基板8の一部を除去する。この後、SiO₂膜を除去し、GaAs基板8のSiO₂膜を除去した部分の表面にオーミック性の金属電極7bを蒸着する。これと同時に、p型Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層6の表面にも金属電極7aを蒸着する。このようにして、図1(a)および図1(b)に示した第1の実施の形態によるダブルヘテロ型の発光素子を製造する。

【0030】(第2の実施の形態)図2および図3を参照して、第2の実施の形態について説明する。まず、この第2の実施の形態の発光素子の構造としては、図1(a)に示した第1の実施の形態の発光素子と異なり、図3に示すように、GaAs基板8が完全に除去されている。具体的には、窒化物混晶9の裏面には直接金属電極7bが形成されており、窒化物混晶9の上面の所定部分にも金属電極7aが形成されている。

【0031】この実施の形態2による発光素子において、窒化物混晶9は、図1(a)に示した第1の実施の形態の構造と同様、Ga_{0.9}N_{0.1}バッファ層1と、n型Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層2と、n型AlGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層3と、InGa_{0.9}N_{0.1}発光層4と、p型AlGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層5と、p型Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層6との6つの層を含んでいる。ただし、この図3に示した実施の形態2の発光素子では、第1の実施の形態と異なり、GaAs基板8が完全に除去されているので、窒化物混晶9の強度を増加させる必要がある。このため、この第2の実施の形態では、窒化物混晶9の膜厚を70μm以上200μm以下に設定するのが好ましい。70μm未満であると強度的にも弱くまた、200μmより大きいとコスト的にも高くなり過ぎるからである。

【0032】なお、Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層2および6以外の窒化物混晶9の各層は、0.1~0.2μmと非常に薄い。したがって、実際には、窒化物混晶9の厚みは、Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層2および6の合計の厚みとほぼ同じになる。したがって、窒化物混晶9の厚みを増加させるためには、Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層2および6の厚みを増加させるのは有効である。また、InGa_{0.9}N_{0.1}発光層4を両側から挟み込むクラッド層となるn型AlGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層3とp型AlGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層5との厚みを大きくすることも強度を増加させる上で有効となる場合もある。

【0033】図3に示した第2の実施の形態による発光

素子では、GaAs基板8を完全に除去することによって、GaAsによる発光時の光吸収を防止することができる。その結果、第1の実施の形態の発光素子に比べて、より発光輝度の高い発光素子を提供することができる。

【0034】図3に示した第2の実施の形態による発光素子の製造プロセスを以下に説明する。上述した第1の実施の形態の製造プロセスと同様に、図2に示すように、GaAs(111)A面基板8上にGaNバッファ層1を形成する。このGaNバッファ層1の厚みは、1 μm 以下と非常に薄い。したがって、このGaNバッファ層1は窒化物混晶9の厚みにはあまり寄与しない。次に、GaNバッファ層1が形成されたGaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55によって850℃まで加熱する。その後、TMG、HClおよびNH₃の分圧を、それぞれ、 $8 \times 10^{-4} \text{atm}$ 、 $8 \times 10^{-4} \text{atm}$ および $1.6 \times 10^{-1} \text{atm}$ に設定し、その条件下で、エピタキシャル成長させる。これにより、厚さ約40 μm の六方晶のn型GaNエピタキシャル層2が形成される。

【0035】次に、GaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55によって800～850℃の温度にする。そして、TMG、トリメチルアルミニウム(TMA)、HCl、およびNH₃を、TMGとTMAとの分圧が等しくなる条件下で導入する。この状態で10分間エピタキシャル成長させる。その結果、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層3が形成される。

【0036】次に、このGaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55によって500℃～700℃の範囲に降温する。その後、TMG、TMI、HClおよびNH₃を、TMIの分圧がTMGの分圧の20倍となる条件下で導入し、10分間エピタキシャル成長させる。それにより、In_{0.3}Ga_{0.7}Nからなる発光層4が形成される。

【0037】この後、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層3を形成した条件に戻して、同様にp型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層5を形成する。このn型AlGaNエピタキシャル層3とp型AlGaNエピタキシャル層5とは発光層4を挟むクラッド層として機能する。

【0038】p型AlGaNエピタキシャル層5上に、上記のn型GaNエピタキシャル層2と同様の成長条件を用いてp型GaNエピタキシャル層6を成長させる。この段階でエピタキシャル成長は完了し、一旦、GaAs基板8を炉から取出す。そして、GaAs基板8のエピタキシャル層が形成される側とは反対側をグラインダによって研削する。この研削によって、600 μm のGaAs基板8の厚みを約100 μm の厚みに減少させる。

【0039】その後、GaAs基板8をエッチング専用炉にセットする。そのエッチング専用炉では、水素ガス

をキャリアガスとして、常圧で、基板温度を800℃とし、塩化水素10 sccmを流す。これにより、GaAs基板8をプラズマなしの熱分解によるエッチングによってすべて除去する。なお、10 sccmとは、0℃1気圧で1分間に10 ccの流量を意味する。

【0040】上記のようにして、GaAs基板8がエッチング除去され、その結果窒化物混晶9のみからなるエピタキシャルウエハが形成される。なお、上記のようにGaAs基板8を除去する際に、グラインダを用いて予めGaAs基板8の厚みを約100 μm に減少させた後にエッチングを行なうことにより、エッチング時間を短縮することが可能となる。これにより、エッチングにより窒化物混晶9が受ける損傷を減少させることができる。

【0041】この後、窒化物混晶9の上面と下面とに、オーミック性の金属電極7を蒸着した後、エピタキシャルウエハを発光素子の大きさに切断する。これにより、図3に示されるような、AlGaNエピタキシャル層3および5をクラッド層とする第2の実施の形態によるダブルヘテロ型の発光素子を製造することができる。なお、図3に示した窒化物混晶9の全体の厚みは200 μm 程度に形成する。これにより、強度的にも安定した発光素子を提供することができる。

【0042】なお、GaAs基板8の除去方法として、以下のようなリアクティブイオンエッチングを用いた方法も考えられる。具体的には、図2に示した状態の発光素子用ウエハを形成した後、そのウエハをリアクティブイオンエッチング装置にセットする。リアクティブエッチング装置では、反応性ガスとしてCl₂ガスを流し、全圧を $1.3 \times 10^{-3} \text{atm}$ 、プラズマを発生させるための高周波電力を13.56 MHzで150 Wに設定して、GaAs基板8をエッチングする。その後、図3に示すように、GaAs基板の上面と下面に、オーミック性の金属電極7aおよび7bをそれぞれ蒸着する。そして、エピタキシャルウエハを発光素子の大きさに切断することによって、ダブルヘテロ型の発光素子を形成する。

【0043】なお、リアクティブイオンエッチングの条件は、Cl₂とH₂との混合ガスでも同様の効果を得ることができる。この場合のガスの全圧は $1.3 \times 10^{-4} \text{atm}$ 、プラズマを発生させるための高周波電力は13.56 MHzで50～300 Wで効果的にエッチングを行なうことができる。

【0044】(第3の実施の形態)以下、図4および図5を用いて第3の実施の形態について説明する。まず、図5を参照して、この第3の実施の形態の発光素子では、上述した第1および第2の実施の形態とは異なり、窒化物混晶9を、GaNバッファ層1と、n型GaNエピタキシャル層2と、InGaN発光層4と、p型GaNエピタキシャル層6との4つの層によって構成する。

そして、そのような窒化物混晶9の上面と下面とにそれぞれ金属電極7aおよび7bを形成する。この第3の実施の形態の発光素子においても、後述する製造プロセスにおいてGaAs基板8が完全に除去されるので、GaAs基板8によって光が吸収されることがない。このため、図1(a)に示した第1の実施の形態の発光素子に比べて、より発光輝度の高い発光素子を提供することができる。なお、この第3の実施の形態における窒化物混晶9の厚みは70 μ m程度に設定する。

【0045】以下に、図4および図5を用いて第3の実施の形態の発光素子の製造プロセスについて説明する。

【0046】まず、第1の実施の形態の製造プロセスにおいて説明した図6に示す気相成長装置を用いて、図4に示すようなエピタキシャルウエハの形成を行なう。具体的には、図6に示すように、石英からなる反応チャンバ54内に塩化水素(HCl)系のエッチング液で前処理されたGaAs(111)A面基板8を設置する。

【0047】次に、抵抗加熱ヒータ55によって外部から反応チャンバ54の全体を加熱してGaAs基板8を500℃に保持する。この状態で、第1のガス導入口51から、III族原料としてトリメチルガリウム(TM_G)および塩化水素(HCl)とをそれぞれ分圧 8×10^{-4} atmおよび 8×10^{-4} atmで導入する。その一方、第2のガス導入口52からV族原料としてアンモニアガス(NH₃)を分圧 5.6×10^{-1} atmで導入する。このような条件下で15分間エピタキシャル成長させる。これにより、30nmの膜厚を有するGaNバッファ層1をGaAs基板8の表面上に形成する。

【0048】次に、GaNバッファ層1が形成されたGaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55によって850℃まで加熱する。この後、TMG、HClおよびNH₃の分圧を、それぞれ、 8×10^{-4} atm、 8×10^{-4} atmおよび 1.6×10^{-1} atmに設定し、その条件下で、100分間エピタキシャル成長させる。これにより、5 μ mの厚みを有する六方晶のn型GaNエピタキシャル層2を成長させる。

【0049】次に、GaNバッファ層1およびn型GaNエピタキシャル層2が形成されたGaAs基板8の温度を抵抗加熱ヒータ55によって500℃~700℃の範囲に降温する。この後、TMG、トリメチルインジウム(TMI)、HClおよびNH₃を、TMIの分圧がTMGの分圧の10倍となる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させる。これにより、In_{0.3}Ga_{0.7}Nからなる発光層4が形成される。

【0050】次に、n型GaNエピタキシャル層2を形成した条件と同じ条件下で、p型GaNエピタキシャル層6を形成する。このようにして、図4に示すような発光素子用のエピタキシャルウエハが形成される。

【0051】この後、その発光素子用のエピタキシャルウエハを取出してエッチング専用炉にセットする。エッ

チング専用炉では、水素(H₂)ガスをキャリアガスとして、常圧で、基板温度を800℃、HClを10sccmで流す。これにより、GaAs基板8をエッチングにより完全に除去する。その結果、GaAs基板8が完全に除去された窒化物混晶9からなるエピタキシャルウエハが形成される。

【0052】その後、そのようなエピタキシャルウエハの上面と下面とに、オーミック性の金属電極7aおよび7bを蒸着する。そして、そのエピタキシャルウエハを発光素子の大きさに切断する。これにより、図5に示されるような、InGaN発光層4がn型GaNエピタキシャル層2とp型GaNエピタキシャル層6とによって挟まれた構造を有する第3の実施の形態によるダブルヘテロ型発光素子が形成される。この場合、窒化物混晶9の厚みは70 μ m程度であるので、強度的にはあまり強くない。しかし、上記のように形成した第3の実施の形態によるダブルヘテロ型発光素子に実際に電流を流したところ、GaAs基板8を用いた発光素子よりも明るい青色の発光が得られることを確認した。

【0053】この発光は、クラッド層となる、n型GaNエピタキシャル層2およびp型GaNエピタキシャル層6と、発光層4とのエネルギーギャップが小さく弱い発光である。しかし、発光を吸収するGaAs基板8が完全に除去されているので、その分だけ青色発光が得られていると考えられる。

【0054】(第4の実施の形態) この第4の実施の形態では、まず、GaAs(111)A面基板8を前処理した後、図6に示す反応チャンバ54内にそのGaAs(111)A面基板8を設置する。そして、そのGaAs(111)A面基板8を抵抗加熱ヒータ55によって加熱し、GaAs基板8を500℃に保持する。この状態で、第1のガス導入口51からトリメチルガリウム(TM_G)および塩化水素をそれぞれ分圧 8×10^{-4} atmおよび 8×10^{-4} atmで導入する。一方、第2のガス導入口52からアンモニアガス(NH₃)を分圧 5×10^{-1} atmで導入する。この条件で15分間成長させることによって、約30nmのGaNバッファ層をGaAs基板8上に成長させる。さらに、このGaAs基板8を抵抗加熱ヒータ55によって加熱することにより920℃まで升温する。この後、TMG、HCl、NH₃のそれぞれの分圧を、 2×10^{-3} atm、 2×10^{-3} atm、 2×10^{-1} atmに設定し、10時間成長させる。その結果、GaNバッファ層上に約100 μ mのGaNエピタキシャル層を成長させる。実際に製造したこのGaNエピタキシャル層にはクラックが発見されたが、そのGaNエピタキシャル層は、鏡面状の表面を有しており、六方晶系GaNの単結晶薄膜であることをX線結晶回析から確認した。

【0055】次に、過酸化水素水とアンモニアとを体積比で2対1にしたエッチャント中で約30分間ウェット

エッチングすることにより、GaAs基板をすべて除去する。このようにして、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とからなるGaN基板が製作できる。これは、単体のGaN基板として、さまざまな用途に使用可能である。

【0056】たとえば、レーザダイオード用基板としても有効である。このGaN基板ではGaN層の下に別種の基板が存在しないため、レーザのチップ端面での劈開による反射面を非常に平滑化でき、これによりレーザ特性を著しく向上させることができる。

【0057】実際に上述の方法で製造したGaN基板上に、実施の形態1と同様の方法によって、下記のようにさらにヘテロエピ成長を実施した。すなわち、GaN基板を構成するGaNエピタキシャル層上に、まずNH₃を $1.6 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 、TMG、TMAを共に $6 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 程度導入し、850℃で約10分間成長させる。これにより、AlGaN層を形成する。その後、800℃で、NH₃の流量は上記と同量にして、TMIを $4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 、TMGを $2 \times 10^{-3} \text{ atm}$ の分圧で流すことによって、AlGaN層上に、InGaNからなるエピタキシャル成長層を形成する。さらに、InGaNエピタキシャル成長層上に、AlGaN層を上記のAlGaN層の成長条件と同じ条件で成長させる。このようにして、GaN基板上にダブルヘテロ構造を形成することができる。次に、このGaN基板の裏側からダイヤモンドペンでスクライブ線を入れて劈開を行なった。その結果、鏡面状の劈開面が得られ、レーザダイオードの反射鏡としての平坦性および平行度が十分であることが確認された。

【0058】レーザダイオードは、通常基板の端面に反射鏡を設け、端面発光を基本としている。この場合、基板の劈開性すなわちその端面の平坦性がその特性を決定すると言われている。通常のサファイア基板を用いると、サファイア基板とGaNとの劈開面の違いによりうまく劈開できないという不都合が生じる。しかし、本発明によれば、GaN以外の基板は存在しないため、基板およびエピ層共にGaN系となり、大変好ましい劈開が可能となる。

【0059】なお、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とからなるGaN基板は、70μm以上400μm以下の厚みを有するように形成するのが好ましい。上限を400μmと大きくしたのは、基板単体として使用するので厚い膜厚が好ましいからである。

【0060】(第5の実施の形態) この第5の実施の形態では、まず、GaAs(111)A面基板8上に反応性スパッタリングを用いてSiO₂の薄膜を100nm程度の厚みで形成する。その後、フォトリソグラフィ法を用いてSiO₂膜上に5μm程度の幅のストライプ状のレジストパターンを形成する。その後、そのレジストパターンをマスクとして、リアクティブイオンエッチ

グ(RIE)によりレジストのストライプ状の窓から露出しているSiO₂膜をエッチング除去する。その後、そのレジストを除去することによって、100nm程度の厚みを有するSiO₂からなる、5μm程度のピッチのストライプパターンを有するGaAs(111)A面基板8を作成する。

【0061】この後、上述した実施の形態と同様、GaAs(111)A面基板8上にGaNを成長させる。具体的には、HCl系のエッチング液によりGaAs(111)A面基板8を前処理した後、そのGaAs(111)A面基板8を反応チャンバ54内に設置する。そして、抵抗加熱ヒータ55によってGaAs(111)A面基板8を加熱して、上記した実施の形態と同様、GaAs(111)A面基板8を500℃程度に保持する。この状態で、第1のガス導入口51からトリメチルガリウム(TMG)および塩化水素を、それぞれ分圧 $8 \times 10^{-4} \text{ atm}$ および $8 \times 10^{-4} \text{ atm}$ で導入した。一方、第2のガス導入口52からアンモニアガス(NH₃)を分圧 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ で導入する。この条件で15分間成長させることにより約30nmのGaNバッファ層をGaAs(111)A面基板8上に成長させる。さらに、GaAs(111)A面基板8を抵抗加熱ヒータ55によって加熱することにより920℃まで昇温する。この後、TMG、HCl、NH₃のそれぞれの分圧を、 $2 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 $2 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 $2 \times 10^{-1} \text{ atm}$ に設定し、10時間成長させる。その結果、GaNバッファ層上に約100μmのGaNエピタキシャル層を成長させる。

【0062】このGaNエピタキシャル層は、成長の初期においては、選択成長が生じ、ASiO₂膜上には全く成長されずに、GaAs(111)A面基板8上のみ成長する。しかし、成長が進むに従って、GaNエピタキシャル成長層の厚みが増加し、それに伴って、SiO₂膜上にもGaNエピタキシャル層の横方向成長(lateral growth)が生じる。これにより、SiO₂膜上で両側から成長してきたGaNエピタキシャル層がつながり、それらが一体化する。このようにして形成された約100μmの厚みを有するGaNエピタキシャル層は、全くクラックが見られず、鏡面状の表面を有しており、六方晶系GaNの単結晶厚膜であることがX線結晶解析から確認された。

【0063】次に、過酸化水素水とアンモニアとを2対1にしたエッチャント中で約30分間ウェットエッチングすることにより、GaAs(111)A面基板8をすべて除去する。このようにして、GaNバッファ層とGaNエピタキシャル層とからなる100μm程度の厚みを有するGaN基板が作成できる。これは、単体のGaN基板として、さまざまな用途に使用可能である。たとえば、レーザダイオード用基板としても有効である。このGaN基板ではGaN層の下に別種の基板が存在しな

いため、レーザのチップ端面での劈開による反射面を非常に平滑化でき、これによりレーザ特性を著しく向上させることができる。

【0064】実際に上述の方法で製造したGa_{0.5}In_{0.5}N基板の上に、実施の形態1と同様の方法によって、下記のようにさらにヘテロエピ成長を実施した。すなわち、Ga_{0.5}In_{0.5}N基板を構成するGa_{0.5}In_{0.5}Nエピタキシャル層上に、まずNH₃を 1.6×10^{-3} atm、TMG、TMAをともに 6×10^{-4} atm程度導入し、850℃で約10分間成長させる。これにより、AlGa_{0.5}In_{0.5}N層を形成する。その後、800℃で、NH₃の流量は上記と同量にして、TMIを 4×10^{-4} atm、TMGを 2×10^{-3} atmの分圧で流すことによって、AlGa_{0.5}In_{0.5}N層上に、InGa_{0.5}Nからなるエピタキシャル成長層を形成する。さらに、そのInGa_{0.5}Nエピタキシャル成長層上に、AlGa_{0.5}In_{0.5}N層を上記のAlGa_{0.5}In_{0.5}N層の成長条件と同じ条件で成長させる。このようにして、Ga_{0.5}In_{0.5}N基板の上にダブルヘテロ構造を形成することができる。次に、このGa_{0.5}In_{0.5}N基板の裏側からダイヤモンドペンでスクライブ線を入れて劈開を行った。その結果、鏡面状の劈開面が得られ、レーザダイオードの反射鏡としての平坦性および平行度が十分であることが確認された。

【0065】なお、上述した第1および第2の実施の形態では、クラッド層として、Ga、AlおよびNの3元系のAlGa_{0.5}In_{0.5}Nエピタキシャル層3および5を用いたが、本発明はこれに限らず、Ga、Al、InおよびNの4元系のエピタキシャル層をクラッド層として用いることも可能である。このような3元系および4元系のクラッド層は、いずれも、InGa_{0.5}N発光層4と比較して

エネルギーバンドギャップが大きいので、InGa_{0.5}N発光層4が発光すると考えられる。

【0066】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、GaAs基板の上に窒化ガリウム化合物を形成した後、GaAs基板の少なくとも一部を除去することにより発光素子を形成する。これにより、GaAs基板が除去された分だけ、GaAs基板が全体に形成されている場合に比べて光の吸収量が低減され、それにより、青色発光輝度の高い発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による発光素子を示した概略図である。

【図2】本発明の第1および第2の実施の形態による発光素子に用いるエピタキシャルウエハの製造プロセスを説明するための断面図である。

【図3】本発明の第2の実施の形態による発光素子を示した断面図である。

【図4】本発明の第3の実施の形態による発光素子に用いるエピタキシャルウエハの製造プロセスを説明するための断面図である。

【図5】本発明の第3の実施の形態による発光素子を示した断面図である。

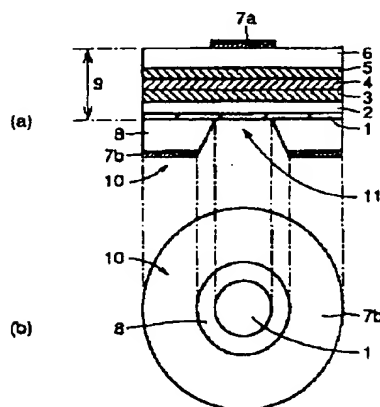
【図6】本発明の化合物半導体エピタキシャル層の形成に用いる気相成長装置の構成を示した概略図である。

【符号の説明】

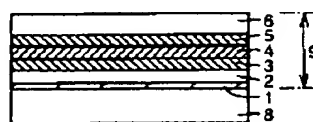
8 : GaAs基板

9 : 窒化ガリウム化合物

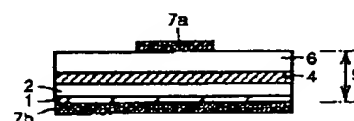
【図1】



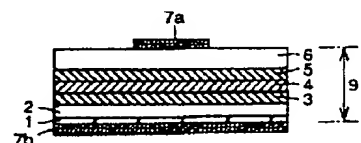
【図2】



【図5】



【図3】



【図4】



【図6】

